Über die Wirkung einer Phenthiolgruppe auf die Halochromieerscheinungen, untersucht an Derivaten des Diphenylsulfids.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Otto Erich Reis

aus

Mannheim.

BONN, 1928.

VEREIN STUDENTENWOHL E. V. BONN

Referent: Professor Dr. W. Dilthey.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Dilthey für die vielseitigen Anregungen und die überaus liebenswürdige Unterstützung, die er mir im Laufe dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen tiefstempfundenen Dank auszusprechen.

Tabelle I.

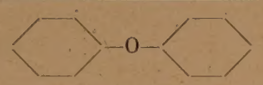
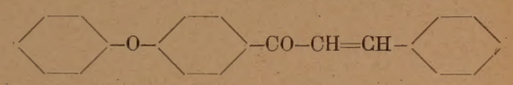
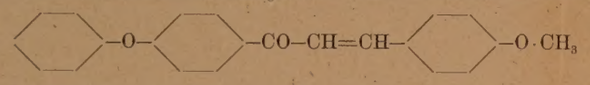
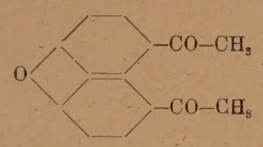
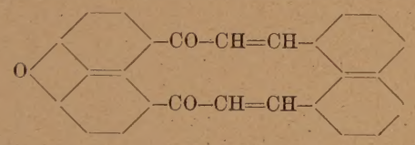
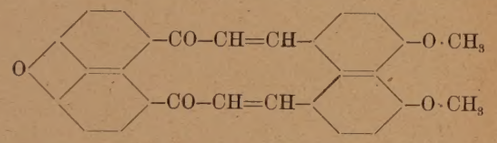
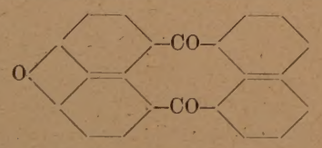
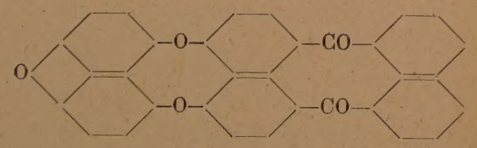
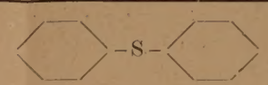
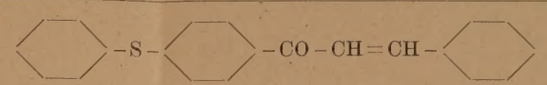
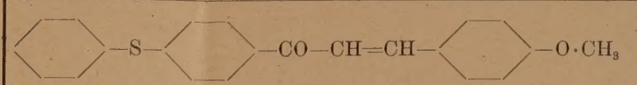
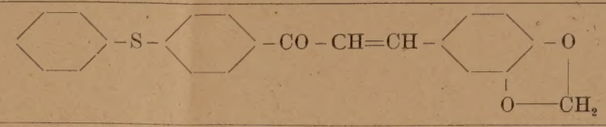
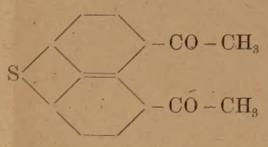
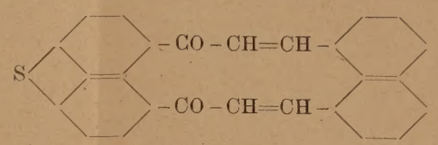
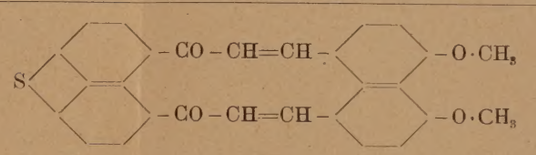
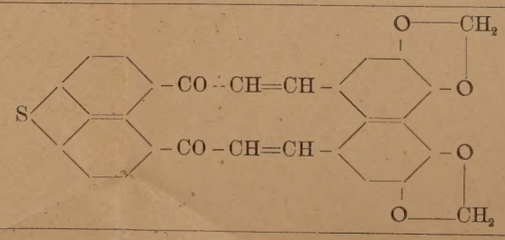
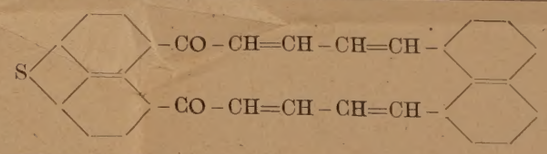
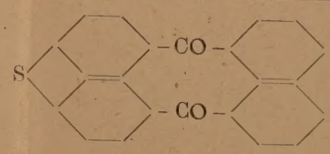
Name:	Formel:	Eigenfarbe	Lösung in H_2SO_4 konz.	Lösung in Eisessig + H_2SO_4 kz.
Diphenyläther 1		farblos	farblos	farblos
4-Phenoxy-acetophenon p-Acetyl-diphenyläther 2		farblos	gelb (schwach grünstichig)	(gelb)
Benzal-p-phenoxy-acetophenon. 3		farblos	gelb	gelb
Anisal-p-phenoxy-acetophenon 4		fast farblos	orange	orange
–	–	–	–	–
Di-(p-acetyl-phenyl-)äther. 5		farblos	bräunl. gelb (schwach grünstichig)	–
Di-(p-benzalacetyl-phenyl-)äther 6		farblos	orange (gelbstichig)	–
Di-(p-anisalacetyl-phenyl-)äther 7		fast farblos	orangerot	–
–	–	–	–	–
–	–	–	–	–
4-Phenoxy-benzophenon p-Benzoyl-diphenyläther 8		farblos	gelb	–
Di-(p-benzoyl-phenyl-)äther 9		farblos	schwach gelbstichig	–
Di-(p-phenoxy-benzoyl-phenyl)-äther 10		farblos	gelb	–

Tabelle I.

Name:	Formel:	Eigenfarbe	Lösung in H_2SO_4 konz.	Lösung in Eisessig + H_2SO_4 kz.
Diphenylsulfid 11		farblos	Lösung [1] farbl.	farblos
p-Acetyl-diphenylsulfid 12		farblos	gelborange mit grünem Ablauf	hellorange gelb
p-(Benzalacetyl-)diphenylsulfid 13		fast farblos (schwach gelbst.)	orangerot mit orange Ablauf	rotorange
p-(Anisalacetyl-)diphenylsulfid 14		strohgelb	violettstichig rot	rot
p-(Piperonalacetyl-)diphenylsulfid 15		gelb	rotviolett	violettstichig röt
Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid. 16		farblos	gelb	gelb (dunkelt b. Stehen nach)
Di-(p-benzalacetyl-phenyl-)sulfid 17		farblos	orangerot mit orangerotem Ablauf	rotorange
Di-(p-anisalacetyl-phenyl-)sulfid 18		hellgelb	rotviolett	violettrot m. violettem Ablauf
Di-(p-piperonalacetyl-phenyl-)sulfid 19		tiefgelb	rotviolett m. violettem Ablauf	violettrot m. violettem Ablauf
Di-(p-cinnamylidenacetyl-phenyl-)sulfid 20		intens. gelb	violett	violettrot m. violettem Ablauf
p-Benzoyl-diphenylsulfid 21		fast farblos	rotorange mit grünst. Ablauf	orange
Di-(p-benzoyl-phenyl-)sulfid 22		fast farblos	rotorange mit gelbst. Ablauf	gelb
–	–	–	–	–

[1]) Siehe S. 8

Tabelle II.

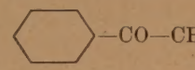
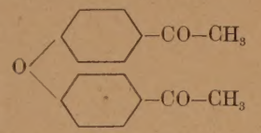
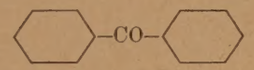
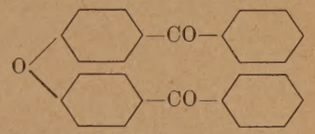
Name:	Formel:	Lösung in konz. H_2SO_4
Acetophenon		gelb
4-Phenoxy-acetophenon p-Acetyl-diphenylaether		gelb (schwach grünst.)
Di-(p-acetyl-phenyl-)aether		bräunlich **gelb** (schwach grünst.)
Benzophenon		fast farblos
4-Phenoxy-benzophenon p-Benzoyl-diphenylaether		gelb
Di-(p-benzoyl-phenyl-)aether		schwach gelbstichig

Tabelle II.

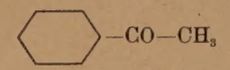
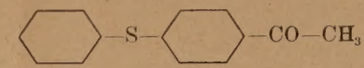
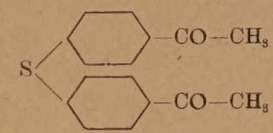
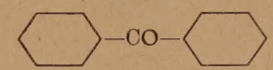
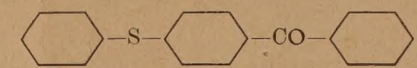
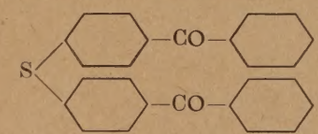
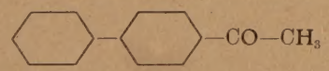
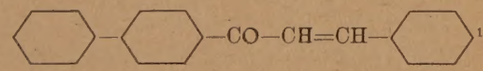
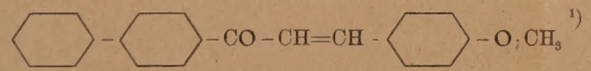
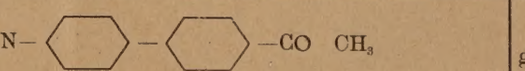
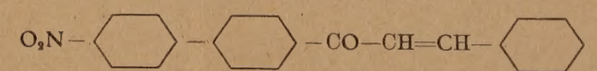
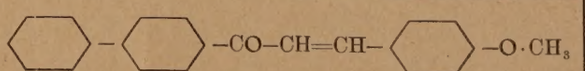
Name:	Formel:	Lösung in konz. H_2SO_4
Acetophenon		gelb
p-Acetyl-diphenylsulfid		gelb**orange** mit grünem Ablauf
Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid		gelb
Benzophenon		fast farblos
p-Benzoyl-diphenylsulfid		rot**orange** mit grün- stichigem Ablauf
Di-(p-benzoyl-phenyl-)sulfid		rot**orange** mit gelb- stichigem Ablauf

Tabelle V.

Name:	Formel:	Eigenfarbe	Lösung in konz. H_2SO_4
p-Acetyl-biphenyl		farblos	grün**gelb**
p-Benzalacetyl-biphenyl	 [1]	hellgelb	orange
p-Anisalacetyl-biphenyl	 [1]	gelb	rot

1) W. Dilthey, J. pr. Ch. [2] 101, 196 (1921).

Tabelle V.

Name:	Formel:	Eigenfarbe	Lösung in konz. H_2SO_4
p-Nitro-p'-acetyl-biphenyl		schwach gelbst. weiß	schwach gelb [1]
p-Nitro-p'-benzalacetyl- biphenyl		gelbst. weiß	gelb
p-Nitro-p'-anisalacetyl- biphenyl		gelb	rot**orange**

1) Wird in Berührung mit Luft braun.

Über die Wirkung einer Phenthiol-gruppe[1]) auf die Halochromieerscheinungen, untersucht an Derivaten des Diphenylsulfids.

THEORETISCHER TEIL.

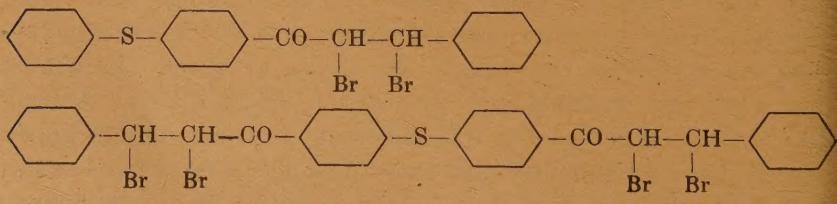
Über die Wirkung einer Methoxy-gruppe und einer Phenoxy-gruppe auf die Halochromiefarbe sind in den letzten Jahren genaue Untersuchungen angestellt worden. Über den Einfluß einer Methylthiol-gruppe sind wenig, über den Einfluß einer Phenthiol-gruppe überhaupt keine Angaben vorhanden; auch fehlt es ganz an vergleichenden Untersuchungen. Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke zu liefern; sie befaßt sich mit der Untersuchung der Einwirkung einer Phenthiol-gruppe auf die Halochromiefarbe in einer Reihe von bekannten Chromogenen.

Diphenylsulfid und daraus hergestellte Derivate.

Da die Einführung der Phenthiol-gruppe in kompliziertere Moleküle mit Schwierigkeiten verbunden ist, empfiehlt es sich, von dem nach verschiedenen Methoden verhältnismäßig leicht zugänglichen Diphenylsulfid auszugehen und dieses in die zu untersuchenden Körper überzuführen. Eine Reihe bisher bekannter Verfahren zur Darstellung von Diphenylsulfid erwies sich teils wegen geringer Ausbeuten, teils infolge der durch Beimengungen irgendwelcher Art bedingten schlechten Beschaffenheit des erhaltenen Produktes als wenig geeignet. Es gelang uns, nach der Methode von Friedel u. Crafts unter Anwendung eines sehr großen Überschusses von Aluminiumchlorid aus Benzol und Schwefel mit guter Ausbeute ausreichend reines Diphenylsulfid zu gewinnen. Wir versuchten nun zunächst,

[1]) Wir halten diese Bezeichnungsweise für besser als die bisherige: Phenyl- bezw. Methyl-mercapto-gruppe.

das Monoacetyl- und das Monobenzoyl-derivat herzustellen. Die von H. Kipper[1]) für die Acetylierung des Diphenyläthers angegebene Vorschrift ließ sich auch auf das Diphenylsulfid anwenden; wir erhielten so das Monoacetylderivat des Diphenylsulfids. Bei der Benzoylierung zeigte es sich, daß, wenn man der von H. Kipper für die Benzoylierung des Diphenyläthers angegebenen Vorschrift folgt, nicht das Mono-, sondern das Di-benzoylderivat des Diphenylsulfids entsteht. Verringert man jedoch die Menge des angewandten Aluminiumchlorids, so ist das Monoderivat ohne Schwierigkeit zu erhalten. Die Bildung der Disubstitutionsprodukte verläuft in der Reihe des Diphenylsulfids demnach offensichtlich wesentlich leichter als in der Reihe des Diphenyläthers. Bei Anwendung eines genügend großen Überschusses von Aluminiumchlorid war das Diacetyl- und das Dibenzoyl-derivat leicht mit guter Ausbeute zu erhalten. Wir nahmen an, daß die Acetylierung und Benzoylierung stets in der p-Stellung zum Schwefel stattgefunden hat; eine gewisse Berechtigung zu diesem Schluß bot der bei den analogen Diphenylätherderivaten durch Synthese gebrachte Konstitutionsbeweis[2]). Da eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Monobenzoyl- und des Dibenzoyl-körpers infolge der kaum differierenden Werte über die Zusammensetzung keinen genügenden Aufschluß geben konnte, stellten wir die Oxime dieser Körper dar; ihre Analysen (Stickstoffbestimmungen), die infolge der großen Zersetzlichkeit der Produkte sofort ausgeführt werden mußten, erbrachten den Beweis, daß sowohl das Mono- als auch das Di-Keton erhalten wurde. Bei den Acetylierungsprodukten lagen die Verhältnisse ähnlich; durch Bromanlagerung an die Chalkone, die wir durch Kondensation des Mono- und des Di-acetylderivates mit Benzaldehyd erhielten, gelangten wir zu dem erwarteten normalen Di- bezw. Tetra-bromid:



[1]) H. Kipper, B. 38, 2492 (1905).

[2]) W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering und E. Hausdörfer, J. pr. Ch. [2] 117, 351, 354 (1927).

eren Bromwerte genügend weit differierten, um zu erkennen, b ein Mono- oder ein Di-derivat vorlag. Mit den beiden cetylderivaten führten wir eine Reihe von Kondensations-erivaten durch, und zwar erhielten wir aus dem Monoacetyl-erivat Chalkone außer mit Benzaldehyd noch mit Anisaldehyd nd Piperonal, aus dem Diacetylderivat außer mit Benzaldehyd noch mit Anisaldehyd, Piperonal und Zimtaldehyd. Über die Art und Weise der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Chalkonkondensationen kann Folgendes gesagt werden: Sie wurden nach der bekannten Methode von Claisen[1]) durchgeführt, wobei jedoch als Kondensationsmittel stets stärkstgesättigte, frisch dargestellte Natriumethylatlösung angewandt wurde. Zur Darstellung der Monochalkone empfahl es sich, die Kondensation nur in der Kälte evtl. unter Eiskühlung verlaufen zu lassen, da bei höherer Temperatur leicht Verharzung eintrat; dagegen konnte die Darstellung der Dichalkone bei nicht allzu hoher Temperatur mit guter Ausbeute auch in der Wärme durchgeführt werden und verlief meistens spontan beim Zugeben des Kondensationsmittels und nachfolgendem Umschütteln. Es zeigte sich, daß nur frisch dargestelle Natriummethylatlösungen als Kondensationsmittel geeignet waren[2]); gelbgefärbte Alkoholate waren zu Kondensationsreaktionen untauglich. Auch konnte gemäß den Angaben von Thiele und Henle[3]) festgestellt werden, daß Kondensationsreaktionen mit Benzaldehyd weit schwieriger verlaufen als mit Anisaldehyd.

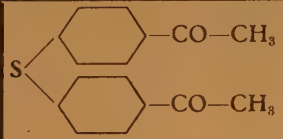
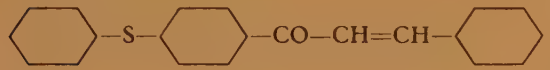
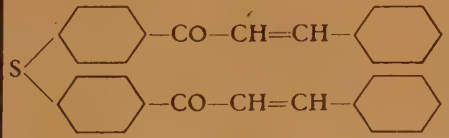
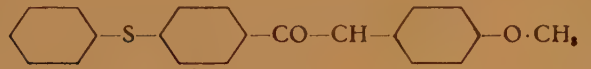
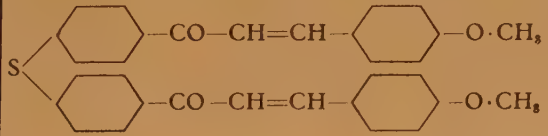
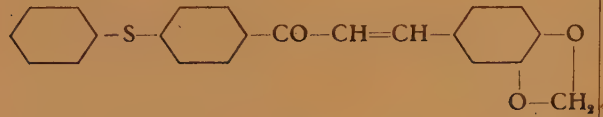
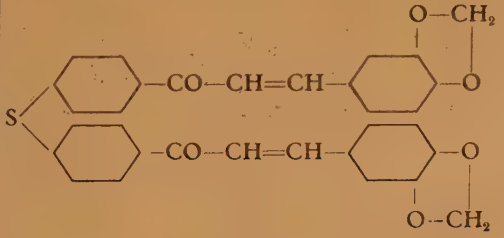
Die beiden Monoketone sowie die Monochalkone waren in Nädelchen, die Diketone sowie die Dichalkone in Blättchen oder Prismen kristallisiert. Der Schmelzpunkt des Diacetylkörpers und der daraus dargestellten Chalkone lag durchschnittlich um die Hälfte höher als der der entsprechenden Monoderivate:

---

[1]) Claisen, B. 20, 657 (1888); H. Stobbe, B. 36, 189 (1905); A 308, 89 (1899).

[2]) Houben-Weyl, II. 577.

[3]) Thiele und Henle, A. 347, 296 (1906).

Formel	Smp.:	Formel	Smp.:
	65°		90—91°
	94,5—95°		150°
	110°		177—178°
	93,5—94°		150°

Einfluß der Phenthiolgruppe auf die Farbe.

I.

Einwirkung der Phenthiol-gruppe auf die Eigenfarbe der Stammkörper und ihrer Abkömmlinge.

Wie aus Tabelle I deutlich hervorgeht, führt der Ersatz des Äthersauerstoffes in den Derivaten des Diphenyläthers durch Schwefel bei den Grundkörpern, nämlich den Vergleichspaaren Diphenyläther und Diphenylsulfid, Monoacetyl-diphenyläther und Monoacetyl-diphenylsulfid, Monobenzoyl-diphenyläther und Monobenzoyl-diphenylsulfid, Diacetyl-diphenyläther und Diacetyl-diphenylsulfid, Dibenzoyl-diphenyläther und Dibenzoyl-diphenylsulfid zu keiner Veränderung der Eigenfarbe. Anders jedoch bei den entsprechenden Chalkonderivaten: Hier ist eine Farbvertiefung infolge des Ersatzes des Äthersauerstoffes durch Schwefel offensichtlich. So ist p-(Anisalacetyl-)diphenylsulfid (14) bereits strohgelb, Anisal-p-phenoxy-acetophenon (4) fast farblos. Das Gleiche gilt für das Vergleichspaar Di-(p-anisalacetyl-phenyl-)äther (7) und Di-(p-anisalacetyl-phenyl-)sulfid (18). Leider lagen die unseren mit Zimtaldehyd und Piperonal dargestellten Chalkonen entsprechenden Chalkone der Diphenylätherreihe nicht vor, da hier sicher der Farbenunterschied noch deutlicher gewesen wäre.

II.

Halochromieerscheinungen.

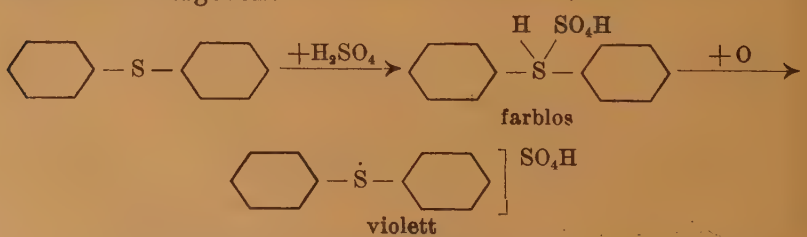
Diphenylsulfid und die aus ihm dargestellten Monoketone und Monochalkone sowie die Diketone und Dichalkone untersuchen wir im Folgen auf ihre Halochromiefarbe, einerseits in einer Lösung von Eisessig und konz. Schwefelsäure, andererseits in einer konzentrierten schwefelsauren Lösung, und vergleichen die beobachteten Farberscheinungen mit solchen bekannter Körpor entsprechender Konstitution, vor allem der Derivate des Diphenyläthers. Zur Erleichterung der Übersicht fügen wir vier tabellarische Zusammenstellungen (1—4) der Vergleichsgruppen hinzu. Vorweg bemerkt sei, daß die Farbablesung in konzentrierter Schwefelsäure direkt nach der Lösung stattfand, da sich die Halochromiefarbe mancher Produkte

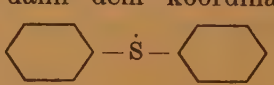
beim Stehen veränderte; bei besonders geringen Unterschieden in der Farbe wurde die Farbe des Ablaufs angegeben. Die Eisessiglösung der zu untersuchenden Körper wurde unter Kühlung so lange tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis keine Farbänderung mehr eintrat, wobei sich zeigte, daß die ersten Tropfen Schwefelsäure zunächst keinerlei Färbung herbeiführten.

1. Grundkörper und Monoderivate.

a) Diphenylsulfid:

Über die Farbe einer Lösung von Diphenylsulfid in konz. Schwefelsäure waren bisher keine Angaben vorhanden. Überraschender Weise war die Lösung des nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellten Diphenylsulfids in konz. Schwefelsäure intensiv violett, obwohl wie beim Diphenyläther Farblosigkeit zu erwarten war. Da nun die Möglichkeit bestand, daß diese Färbung irgendwelchen Beimengungen zuzuschreiben war — (Thianthren hat eine blauviolette Halochromie) —, untersuchten wir auch das aus einer Diazoniumchloridlösung und Natriumsulfid gewonnene Produkt. Wir fanden hier die gleiche Erscheinung, obwohl eine Beimengung von Thianthren hier unwahrscheinlich war. Da ein aufs sorgfältigste gereinigtes Produkt mit konz. Schwefelsäure zunächst keine, beim Stehen nach und nach die gleiche intensiv violette Färbung zeigte, in einer Stickstoffatmosphäre jedoch fast völlig farblos blieb, mußten wir annehmen, daß die violette Farbe nur auf einer Veränderung des Diphenylsulfids selbst beruht, wobei der Sauerstoff der Luft eine Rolle spielt. Vielleicht lassen sich die hier vorliegenden Verhältnisse durch folgende Formeln wiedergeben:



Die violette Farbe müßte dann dem koordinativ ungesättigten S-Atom in dem Rest  zuzu-

schreiben sein, somit ein Fall des dreiwertigen Schwefels vorliegen. Da die schwefelsaure Lösung des Diphenylsulfids in einer Stickstoffatmosphäre längere Zeit keine Färbung zeigte, bezeichnen wir in unserer vergleichenden Übersicht (Tab. I) die schwefelsaure Lösung des Diphenylsulfids als farblos.

b) Monoketone:

Wir können p-Acetyldiphenylsulfid und p-Benzoyldiphenylsulfid als durch die Phenthiol-gruppe substituiertes Acetophenon resp. Benzophenon auffassen und die Farbe ihrer schwefelsauren Lösungen mit der der Lösungen von Acetophenon und Benzophenon vergleichen (s. Tab. II). Da die Wirkung einer Phenoxy-gruppe an Derivaten des Diphenyläthers bereits gut untersucht ist [1]), bietet sich die Möglichkeit, Diphenyläther- und Diphenylsulfid-Derivate nebeneinander zu stellen. Während bei einem Vergleich der konzentrierten schwefelsauren Lösungen von p-Phenoxy-acetophenon und Acetophenon nur eine schwach bathochrome Wirkung des Phenoxyls festzustellen ist, zeigt sich bei dem entsprechenden p-Acetyldiphenylsulfid gegenüber Acetophenon eine deutliche bathochrome Wirkung der Phenthiol-gruppe. Noch deutlicher werden diese Verhältnisse beim Vergleich von Benzophenon mit p-Phenoxy-benzophenon und p-Benzoyl-diphenylsulfid:

	H_2SO_4 Konz.
Benzophenon	fast farblos
p-Phenoxy-benzophenon	gelb
p-Benzoyl-diphenylsulfid	rotorange.

Wir können somit feststellen, daß die Phenthiol-gruppe bathochrom wirkt und daß ihr Einfluß den der Phenoxy-gruppe bei weitem übertrifft.

c) Monochalkone:

In der Reihe der Monochalkone bestätigt sich diese Beobachtung (s. Tab. I). Stellen wir auch hier den Diphenylsulfidderivaten Diphenylätherderivate gegenüber, so wird die Halochromiefarbe des Benzal-p-phenoxy-acetophenons (3) beim Ersatz des Äthersauerstoffs durch Schwefel von gelb nach orange r o t, die Halochromiefarbe des Anisal-p-phenoxy-acetophenons (4)

---

[1]) W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering und E. Hausdörfer, J. pr. Ch. [2] 117, 337 ff. (1927).

von orange nach violettstichig r o t vertieft. Wir stellen nun im Folgenden eine Reihe von Chalkonen mit gleichständigen Auxochromen zusammen:

T a b e l l e 3.

Benzaldehydreihe:	Lösung in Eisessig und konz. H_2SO_4	Lösung in konz. H_2SO_4
	grünlichgelb	grünlichgelb
	[5])	gelb
	gelb	gelb
	orange**gelb**	orange**gelb**
	orange**gelb**	orange
	orange	orange
	rot**orange**	orange**rot**

Anmerk. s. S. 13.

Tabelle 4.

Anisaldehydreihe:	Lösung in Eisessig und konz. H_2SO_4	Lösung in konz. H_2SO_4
	orangegelb	orangegelb
	orange	orange
[1]	rotorange	rotorange
[2]	rotorange	rotorange
[3]	[6]	orangerot
[4]	rot	rot
[5]	rot	violettrot

[1]) Die Farbbezeichnung des Stammchalkons wurde nach P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen" 1927, S. 68 vorgenommen. Hierzu sind die übrigen Farbbezeichnungen der betreffenden Tabelle relativ.

[2]) Kostanecki, B. 32, 1924 (1899); Vorländer, B. 58, 118 (1925).

[3]) W. Dilthey, J. pr. Ch. [2] 101, 196 (1921).

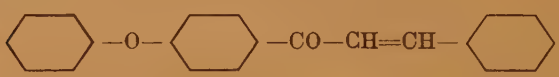
[4]) Staudinger und Kon, A. 384, 124 (1911); H. Fecht, B. 40, 902 (1907).

[5]) Das p-Dimethylamino-Chalkon löst sich in Eisessig mit gelber Farbe, die nach Zugabe von wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure infolge

Die Reihenfolge der Farbvertiefung ist bei beiden Vergleichsreihen dieselbe bis auf die Dimethylamino-derivate. In der Benzaldehydreihe hat die Dimethylamino-gruppe nur einen ganz schwachen Einfluß auf die Halochromiefarbe, in der Anisaldehydreihe ist der Einfluß der Dimethylamino-gruppe auf die Halochromiefarbe wesentlich stärker, sodaß wir den Dimethylaminokörper zwischen den Träger der freien Hydroxyl-gruppe und das Biphenylderivat einreihen müssen. Für die Phenthiolgruppe sind die Ergebnisse einhellig: sie übertrifft in ihrer bathochromen Wirkung alle aufgeführten Gruppen, während die Phenoxy-gruppe hinter der Phenyl-, Hydroxyl- und Methoxy-gruppe zurückbleibt. Die Einführung von Äthylenlücken in Ketone hat allgemein einen bathochromen Effekt. Diese in den meisten Fällen sehr sinnfällige Wirkung der Äthylenlücken bleibt merkwürdigerweise aus bei dem Vergleichspaar: (Tab. I).

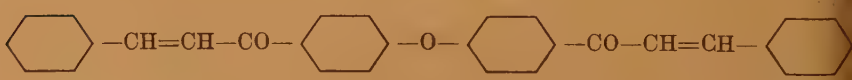
H_2SO_4—Konz:

(8) gelb

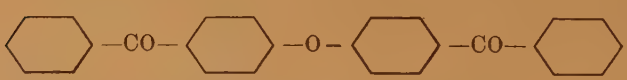
(3)  gelb

Da die eben erwähnte Erscheinung bei dem entsprechenden Vergleichspaar:

H_2SO_4—Konz

(6) 

orange

(9)  schwach gelbstichig

---

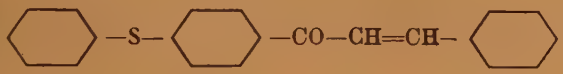
Salzbildung an der Aminogruppe verschwindet. Bei Zugabe eines Überschusses von konz. Schwefelsäure tritt dann die gelbe Halochromiefarbe auf.

[6]) Das p-Dimethylamino-p'-methoxy-Chalkon löst sich in Eisessig orange, in der Hitze ganz wenig intensiver als in der Kälte; beim Zusatz einer Spur konz. Schwefelsäure verschwindet die orange Farbe und macht einem blaßrötlichen Tone Platz, während eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration die orangerote Halochromiefarbe gibt, die bei Zugabe von viel konz. Schwefelsäure sofort auftritt. 10%ige, wässerige Schwefelsäure entfärbt die orange essigsaure Lösung fast völlig.

nicht zu beobachten ist, ist anzunehmen, daß hier das Sauerstoffatom der Phenoxy-gruppe eine, allerdings noch nicht aufgeklärte, Rolle spielt. In der Reihe der Diphenylsulfidderivate liegt diese Abweichung nicht vor; die Einführung einer Äthylenlücke in das p-Benzoyl-diphenylsulfid ergibt eine deutliche Vertiefung der Halochromiefarbe:

H_2SO_4—Konz:

(21) rotorange

(13)  orangerot

Zusammenfassend können wir für die Reihe der Monoderivate des Diphenylsulfids feststellen: Während die Phenoxygruppe nur eine schwache bathochrome Wirkung zeigt, führt die Phenthiol-gruppe zu einem kräftigen bathochromen Effekt, der den einer Reihe stark farbvertiefend wirkender Auxochrome wie $-OCH_3$, $-C_6H_5$ und -OH weit übertrifft.

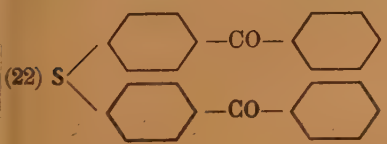
2. Diketone und Dichalkone:

a) Diketone:

Die Beobachtung[1]), daß in der Reihe der Diketonderivate des Diphenyläthers die Halochromiefarben auffallend schwach sind (Tab. II), trifft auch für die Diketone der Diphenylsulfidreihe in gewissem Umfange zu. Das Diacetylderivat gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, während der Monoacetylkörper sich gelb o r a n g e löst; ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Benzoylderivaten:

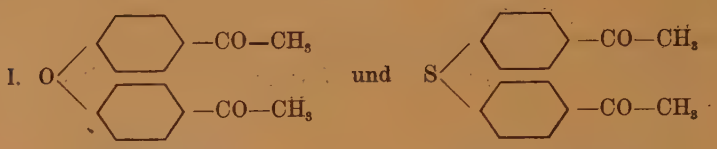
H_2SO_4—Konz:

(21) rotorange mit grünstichigem Ablauf

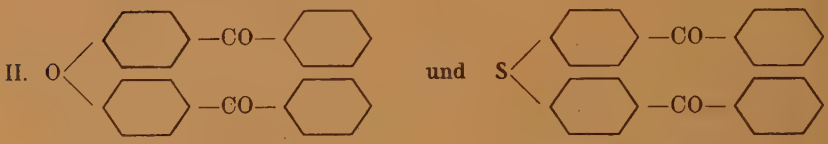
(22)  rotorange mit gelbstichigem Ablauf

[1]) W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering, E. Hausdörfer, J. pr. Ch. [2] 117, 340 (1927).

Vergleicht man schwefelsaure Lösungen der Diketone der Diphenylätherreihe mit entsprechenden der Diphenylsulfidreihe, nämlich:



bräunlich gelb schwach grünstichig — gelb, dunkelt beim Stehen nach



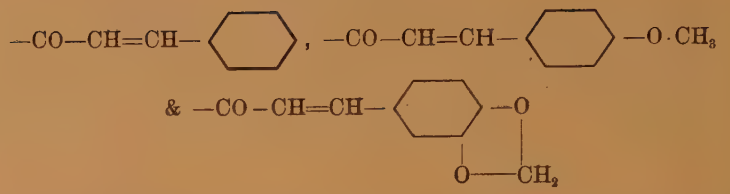
schwach gelbstichig — rotorange mit gelbstichigem Ablauf

so ist offensichtlich, daß auch hier Schwefel statt Sauerstoff bathochrom wirkt. Da uns die mit konz. Schwefelsäure entstandenen farbigen Verbindungen nicht in festem Zustande vorliegen, somit die Anzahl der gebundenen Schwefelsäuremoleküle nicht bekannt ist, ist es unmöglich, eine Erklärung für die auffallend schwache Halochromiefarbe der Diketone zu geben.

b) Dichalkone:

Die Halochromiefarbe der doppelseitigen Chalkone ist gegenüber derjenigen der einseitigen Chalkone leicht in bathochromem Sinne verschoben; bei den Benzaldehydderivaten von orangerot mit orange Ablauf (13) nach orangerot mit orangerotem Ablauf (17), bei den Anisaldehydderivaten von violettstichig rot (14) nach rotviolett (18). Diese Verschiebung in bathochromem Sinne ist jedoch in Vergleich mit der Menge der neu hinzukommenden Chromophore bezw. auxochromen Gruppen nur gering, sodaß Vergleiche interessant sind:

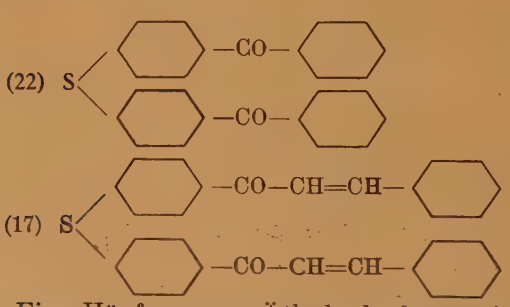
Die eingeklammerten gleichen Gruppen lassen bei den einzelnen Vergleichspaaren deutlich erkennen, daß die Einführung der langen Gruppen:



die Halochromiefarbe nahezu überhaupt nicht mehr in bathochromem Sinne beeinflußt. Wir könnten somit den Schluß ziehen, daß die Farbe einer Substanz die Resultante einer ganzen Reihe von Kräften und Gegenkräften darstellt und daß es nicht einmal bei analog gebauten Molekülen angängig ist, aus der Farbnuance eines Körpers weitergehende Schlüsse auf seine Konstitution zu ziehen. Eine Gegenüberstellung entsprechender Dichalkone des Diphenyläthers und des Diphenylsulfids bestätigt uns die schon bei den Monoderivaten gemachte Beobachtung, daß der Ersatz des Äthersauerstoffes durch Schwefel einen stark bathochromen Einfluß ausübt:

	H_2SO_4-Konz:
(6) Di-(p-benzalacetyl-phenyl-)aether	orange
und	
(17) Di-(p-benzalacetyl-phenyl-)sulfid	orangerot
(7) Di-(p-anisalacetyl-phenyl-)aether	orangerot
und	
(18) Di-(p-anisalacetyl-phenyl-)sulfid	rotviolett

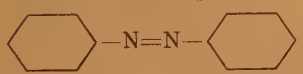
Daß die Einführung von Äthylenlücken die Halochromiefarbe in bathochromem Sinne verschiebt, zeigt uns die Gegenüberstellung:



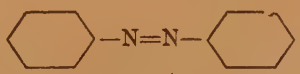
Eine Häufung von Äthylenlücken, wie wir sie durch Kondensation von Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid mit Zimtaldehyd erreichen, vertieft die Halochromiefarbe bis zum tiefen Violett. (20).

Zusammenfassung.

Fassen wir die Ergebnisse unserer vergleichenden Gegenüberstellungen zusammen, so können wir feststellen, daß die Phentiol-gruppe auf die Halochromiefarbe einen eindeutig stark bathochromen Einfluß ausübt, der die Wirkung einer Phenoxy-, einer Methoxy-, einer Phenyl- und einer freien Hydroxyl-gruppe übertrifft. Es wäre nun äußerst interessant, die Phenthiol-gruppe in ihrer Wirkung auf die Halochromiefarbe mit der Methylthiol-gruppe zu vergleichen, wie dies in einzelnen Fällen zwischen Phenoxy- und Methoxy-gruppe durchgeführt ist. Es fragt sich vor Allem, ob die Wirkung der Phenthiol-gruppe gegenüber der Methylthiol-gruppe eine hypsochrome ist, wie sich das für die Phenoxy-gruppe gegenüber der Methoxy-gruppe gezeigt hat. Eine direkte Gegenüberstellung ist jedoch nicht durchführbar, da entsprechende Ketone und Chalkone, die die Methylthiol-gruppe tragen, nicht vorliegen. Einige Anhaltspunkte bieten allein die Arbeiten von K. Brand und K. W. Kranz[1]), in denen die Einwirkung einer Methylthiol-gruppe auf die Halochromiefarbe an einigen Azobenzol- und Triphenylmethan-derivaten gut untersucht ist. Der bathochrome Effekt der Methylthiol-gruppe ist größer als der der ihr formal verwandten Methoxy-gruppe. Die farbvertiefende Wirkung der Methylthiol-gruppe gleicht in den farbigen halochromen Salzen der Triphenylcarbinol- und Azobenzol-Abkömmlinge der der Dimethylamino-gruppe[2]). Der Ersatz des Azophenoläthersauerstoffs durch Schwefel hat eine Vertiefung der Halochromiefarbe von rot nach blau zur Folge:[3])



Eisessig + H_2SO_4 Konz:
rot



blau

In demselben Sinne wirkt der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel in den halochromen Salzen der Methoxytriphenylcarbinole[4]), wie aus folgender vergleichenden Übersicht erhellt:

[1]) K. Brand und K. W. Kranz, J. pr. Ch. 107, 358 und 384 (1924); 108,1 und 19 (1924); 109, 1—40 (1925); 115, 143 und 152 (1927); B. 42, 3463 (1909); 45, 1757, (1912); 54, 1578, (1921); 56, 2563, (1923).

[2]) K. Brand und K. W. Kranz, J. pr. Ch. 115, 143, und 152 (1927).

[3]) K. Brand, B. 42, 3467 (1909).

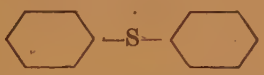
[4]) K. Brand, B. 54, 1578, (1921) J. pr. Ch. 107, 358 und 384, (1924) 108, 1 und 19, (1924).

Eisessig + H_2SO_4—Konz:		
Zahl u. Stellung d. Substituenten:	Methoxytriphenyl-carbinole	Methylthioltriphenyl-carbinole:
o	kirschrot	gelbst. grün
o o'	braunviolett	„ „
o o' o''	blauviolett	„ „
p	orange	rotviolett
p p'	rotorange	blaustich. grün
p p' p''	orangerot	blauviolett

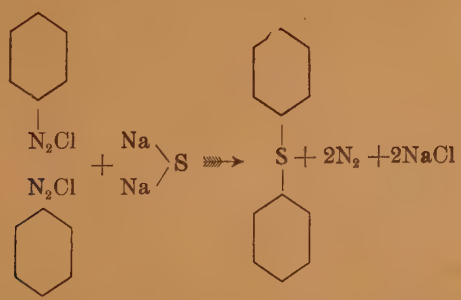
Wir können somit nur feststellen, daß eine Methylthiol-gruppe stark bathochrom auf die Halochromiefarbe einwirkt, und daß diese bathochrome Wirkung die einer Methoxy-gruppe weit übertrifft. Die Frage, ob die farbvertiefende Wirkung einer Phenthiol-gruppe der einer Dimethylamino-gruppe nahekommt, müssen wir verneinen, da, wie aus den Tabellen 3 und 4 (s. S. 12 u. 13) deutlich hervorgeht, die Einwirkung einer Dimethylamino-gruppe anf die Halochromiefarbe gegenüber der einer Phenthiol-gruppe weit zurückbleibt. Wir können somit auch die Vermutung aussprechen, daß eine Phenthiol-gruppe in ihrer bathochromen Wirkung auf die Halochromiefarbe auch die Methylthiol-gruppe übertrifft.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Diphenylsulfid[1]).



Zu einer gut gekühlten Diazoniumchloridlösung, hergestellt durch Einwirkung von 18 g Natriumnitrit auf 23 g Anilin, wurde eine gesättigte Lösung von reinem weißen Natriumsulfid in Wasser langsam zutropfen lassen, bis eine heraus genommene Probe mit einer Lösung von β-Naphtol in Natronlauge keine Farbreaktion mehr zeigte. Das gebildete rotbraune Öl wurde mit Benzol extrahiert und die Benzollösung längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Das nach dem Abdestillieren des Benzols zurückbleibende Öl wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck bei ca. 295 Grad und dann im Vakuum von 16 mm bei 158 Grad destilliert. Auf diese Weise wurden 11 g Diphenylsulfid, das gelbrot gefärbt war, gewonnen. Da die Reaktion:



außerordentlich stürmisch, meist unter Explosionserscheinungen verläuft, und die dadurch verursachte Harzbildung die Ausbeuten sehr stark beeinträchtigt, ist eine Darstellung nach Friedel und Crafts vorzuziehen:

[1]) C. Graebe und W. Mann, B. 15, 1683 (1882).

Zu einer Lösung von 100 g Benzol und 20,5 g Schwefel in Schwefelkohlenstoff wurden nach und nach 150 g feingepulvertes Aluminiumchlorid (1 mol Al_2Cl_6 auf ein mol Schwefel) gegeben. In der Kälte trat zunächst keine Reaktion ein; nun wurde auf dem Wasserbade langsam erwärmt, wobei schon nach kurzer Zeit Salzsäureentwicklung eintrat, die ca. 2 Stunden kräftig anhielt. Bei einem weiteren zweistündigen Erwärmen auf etwa 60 Grad nahm das Reaktionsgemisch eine tiefviolette Farbe an. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in einer großen Schale mit Eis vorsichtig zersetzt und das gebildete Öl mit Äther extrahiert. Das nach dem Aufarbeiten zurückbleibende Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert. Bei 16 mm Druck ging bei 157 bis 158 Grad reines Diphenylsulfid als gelbliches, schwach aromatisch riechendes Öl über. Die Ausbeute schwankte zwischen 37 und 45 g.

Die Lösung des auf diese beiden Methoden dargestellten Diphenylsulfids in konzentrierter Schwefelsäure war intensiv violett, obwohl Farblosigkeit zu erwarten war. Da diese intensive Farbe jedenfalls irgendwelchen Beimengungeu zuzuschreiben war, wurde versucht, das Diphenylsulfid noch weiter zu reinigen. Zu diesem Zwecke wurde durch das mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtete Diphenylsulfid mehrere Tage lang ein kräftiger Sauerstoffstrom hindurch geleitet. Das ursprünglich gelbliche Öl wurde so vollkommen farblos, zeigte jedoch mit konz. Schwefelsäure nach wie vor Violettfärbung. Die Färbung konnte also nicht auf Beimengungen zurückgeführt werden; sie konnte nur auf einer Veränderung des Diphenylsulfids selbst beruhen. Da die Möglichkeit einer Oxydation durch die Luft bestand, wurde gereinigtes Diphenylsulfid in einer Stickstoffatmosphäre mit konz. Schwefelsäure behandelt: die Lösung blieb zunächst längere Zeit farblos, um schließlich eine ganz schwache rosa Färbung zu zeigen.

---

p-Acetyl-diphenylsulfid.

Dieses Keton wurde gemäß der von H. Kipper für die

Acetylierung des Diphenyläthers angegebenen Vorschrift[1]) hergestellt:

10 g Diphenylsulfid (1 mol) wurden in ca. 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 10 g feingepulvertes Aluminiumchlorid ($1^1/_2$ mol) zugegeben. Dann wurde gut gekühlt und allmählich 6 g Acetylchlorid zutropfen gelassen; die Reaktion wurde anfangs durch Eiskühlung gemäßigt und dann bei Zimmertemperatur über Nacht fortgeführt. Nach Aufhören der Salzsäureentwicklung wurde ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade auf ca. 60 Grad erwärmt. Der Schwefelkohlenstoff wurde abdestilliert, und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Eis unter Zusatz von konz. Salzsäure im Kolben zersetzt. Das ölige Rohprodukt wurde mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung abgetrennt und über Chlorkalzium getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Benzols zurückbleibende Öl wurde zunächst mehrmals mit Ligroin unter Tierkohlezusatz ausgekocht, wobei von dem sich abscheidenden braunen Öl mehrmals dekantiert wurde. Dann wurde die Hauptmenge des Ligroins abdestilliert und das ausfallende, noch gelb gefärbte Produkt mehrmals aus Petroläther unter Tierkohlezusatz umkristallisiert, wobei ebenfalls von evtl. sich abscheidendem Öl dekantiert wurde. Das in weißen Nädelchen kristallisierte Reinprodukt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 5 g einen Schmelzpunkt von 65 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelborange mit grünem Ablauf.

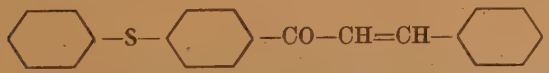
0,1410 g Substanz gaben 0,3797 g CO_2 und 0,0686 g H_2O

0,1350 g „ „ 0,1369 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}OS$ (M. G. . . . 228, 23)		Gefunden
C	73,64 %	73,47 %
H	5,30 %	5,44 %
S	14,04 %	13,93 %

---

p-(Benzalacetyl-)diphenylsulfid.



2,3 g p-Acetyl-diphenylsulfid wurden in der ausreichenden

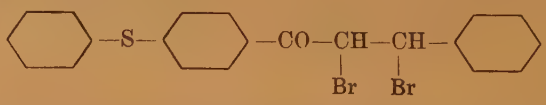
[1]) H. Kipper, B. 38, 2491 (1905).

Menge Methylalkohol gelöst und mit 1,1 g frisch destilliertem Benzaldehyd gut durchmischt. Die Lösung wurde in Eis gestellt und reichlich frisch dargestelltes Natriummethylat hinzugegeben. Beim Stehen über Nacht schied sich ein schwach gelblich gefärbter Körper ab. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, der ausgefallene Körper abgesaugt und gut mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Ligroin umkristallisiert. Aus 4,4 g Rohprodukt wurden ca. 2 g reines, fast farbloses p-(Benzalacetyl-)diphenylsulfid erhalten, das nach längerem Trocknen im Trockenschrank bei 90 Grad einen Schmelzpunkt von 94,5 bis 95 Grad zeigte. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war orangerot mit orange Ablauf.

0,1464 g Substanz gaben 0,4286 g CO_2 und 0,0692 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{16}OS$ (M. G. . . . 316,30)		Gefunden
C	79,71 %	79,87 %
H	5,10 %	5,29 %

Dibromid des p-(Benzalacetyl-)diphenylsulfids.



1,6 g p-(Benzalacetyl-)diphenylsulfid wurden in Chloroform gelöst und 0,8 g Brom hinzugegeben. Die Farbe des Broms verschwand alsbald, es fiel jedoch nichts aus; daher wurde nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum zur Trockne eingedampft und der bräunlich gefärbte Rückstand mehrmals aus siedendem Ligroin unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. So wurde ein in weißen Nadeln kristallisierter Körper in einer Reinausbeute von ca. 1 g erhalten, der bei 146,5 Grad eine klare gelbe Schmelze liefert, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung bräunt und bei ca. 152 Grad unter Aufschäumen zersetzt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war orangegelb.

Brombestimmnng nach Carius:

0,1466 g Substanz gaben 0,1153 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{16}OSBr_2$ (M. G. . . . 476,14)	Gef.
Br 33,57 %	33,47 %

---

p-(Anisalacetyl-)diphenylsulfid.

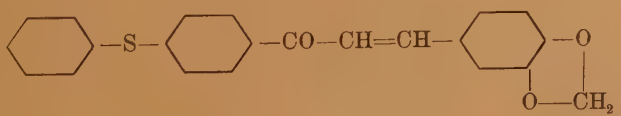
2,3 g p-Acetyl-diphenylsulfid wurden in der ausreichenden Menge Methylalkohol gelöst und mit 1,4 g frisch destilliertem Anisaldehyd gut vermischt. Die Lösung wurde in Eis gestellt und reichlich frisch dargestelltes Natriummethylat hinzugegeben. Beim Stehen über Nacht schied sich ein gelber Körper ab. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, wobei sich ein weiterer Niederschlag bildete. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Das gelbe Rohprodukt wurde aus Ligroin umkristallisiert. Das so erhaltene reine p-(Anisalacetyl-)diphenylsulfid war gelb gefärbt und zeigte nach längerem Trocknen im Trockenschrank bei 90 Grad einen Schmelzpunkt von 110 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war violettstichig rot.

0,1571 g Substanz gaben 0,4392 g CO_2 und 0,0760 g H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2S$ (M. G. . . . 346,31)	Gefunden
C 76,26 %	76,27 %
H 5,24 %	5,41 %

---

p-(Piperonalacetyl-)diphenylsulfid.



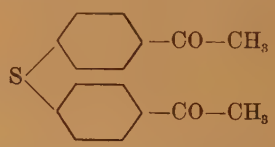
1,15 g p-Acetyl-diphenylsulfid wurden in der ausreichenden Menge Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g reinem Piperonal in wenig Methylalkohol gut durchmischt. Die Lösung wurde in Eis gestellt und reichlich frisch dargestelltes Natriummethylat hinzugegeben. Beim Stehen über

Nacht schied sich ein gelber Körper ab. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, der ausgefallene Körper abgesaugt und gut mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Ligroin umkristallisiert. Das in kleinen Nädelchen kristallisierte gelbe Reinprodukt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 1 g nach längerem Trocknen im Trockenschrank bei 90 Grad einen Schmelzpunkt von 93,5 bis 94 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war rotviolett.

0,1466 g Subst. gaben 0,3930 g CO_2 und 0,0620 g H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3S$ (M. G. . . 360,30)	Gefunden
C 73,30 %	73,13 %
H 4,48 %	4,73 %

Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid.

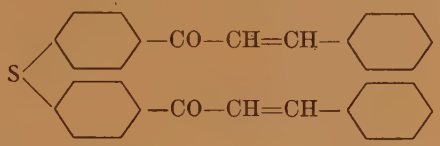


10 g Diphenylsulfid (1 mol) wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, 20 g Acetylchlorid ($2^1/_2$ mol) hinzugegeben und dann unter anfänglicher Kühlung ca. 70 g Aluminiumchlorid (mindestens 2 mol Al_2Cl_6) feingepulvert portionsweise durch einen Tubus hinzugefügt. Nach Aufhören der Salzsäureentwicklung in der Kälte — die Reaktion wurde über Nacht ca. 12 Stunden fortgeführt — wurde ca. 2 Stunden auf dem Wasserbad auf 60 Grad erwärmt. Der Schwefelkohlenstoff wurde abdestilliert und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Eis unter Zusatz von konz. Salzsäure im Kolben zersetzt. Das schmutzig gelbe Rohprodukt wurde abgesaugt, auf Ton abgepreßt und zweimal durch Kochen mit Ligroin unter Tierkohlezusatz gereinigt. Beim Erkalten kristallisierte, nachdem von zuerst ausfallendem Harz dekantiert war, ein reines Produkt in schwach gelblich glänzenden, weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 90 bis 91 Grad in einer Ausbeute von ca. 5 g aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelb.

0,1302 g Subst. gaben 0,3385 g CO_2 und 0,0628 g H_2O
0,1624 g Subst. gaben 0,1420 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2S$ (M. G. . . . 270,25)		Gefunden
C	71,07 %	70,93 %
H	5,22 %	5,39 %
S	11,86 %	12,01 %

Di-(p-benzalacetyl-phenyl-)sulfid.

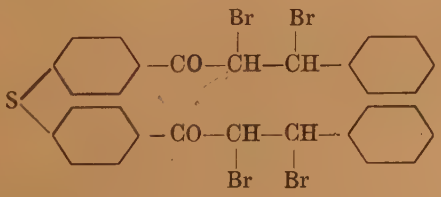


1,1 g reines Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid wurden in der eben ausreichenden Menge Methylalkohol in der Hitze gelöst; zu der klaren Lösung wurden 1,2 g frisch destillierter Benzaldehyd gegeben. Das Ganze wurde gut durchmischt und reichlich frisch dargestelltes Natriummethylat hinzugefügt. Beim Schütteln des Gemenges fiel plötzlich ein gelbes Produkt aus, das noch einige Zeit auf dem erwärmten Wasserbad stehen gelassen wurde. Nachdem mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert war, wurde das Rohprodukt abgesaugt und mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Das gelbe Rohprodukt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 2 g einen Schmelzpunkt von 144—145 Grad. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol lag der Schmelzpunkt des fast weißen reinen Produkts bei 150 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war orangerot mit orange Ablauf.

0,1390 g Subst. gaben 0,4097 g CO_2 und 0,0627 g H_2O

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_2S$ (M. G. . . . 446,39)		Gefunden
C	80,68 %	80,41 %
H	4,92 %	5,05 %

Tetrabromid
des Di-(p-benzalacetyl-phenyl-)sulfids.



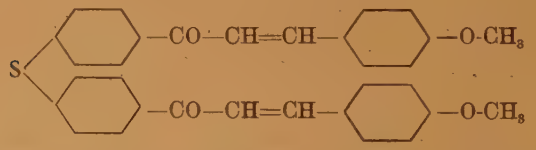
1,2 g Di-(p-benzalacetyl-phenyl-)sulfid wurden in Chloroform gelöst und mit 1 g Brom versetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das bräunlich gefärbte Rohprodukt wurde wiederholt aus Benzol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt nicht mehr weiter stieg. Der so erhaltene, fast farblose kristallisierte Körper hatte keinen scharfen Schmelzpunkt; er zersetzte sich jedoch unter Aufschäumen bei 220 Grad, die Sehmelze war braun gefärbt. Auch aus Chloroform wurde das gleiche Produkt vom Zersetzungspunkt 220 Grad erhalten. Ausbeute ca. 0,25 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war in der Kälte farblos bis schwach gelblich, in der Hitze rotorange.

Brombestimmung nach Carius:

0,1088 g Subst. gaben 0,1036 g AgBr.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_2\ SBr_4$ (M. G. . . . 766,07)	Gefunden
Br 41,7 %	40,56 %

Di-(p-anisalacetyl-phenyl-)sulfid.

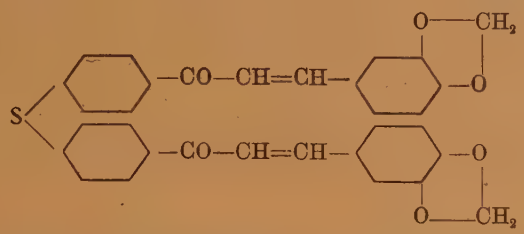


1,4 g reines Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid wurden in der eben ausreichenden Menge Methylalkohol in der Hitze gelöst; zu der klaren Lösung wurden 1,4 g frisch destillierter Anisaldehyd gegeben. Das Ganze wurde gut durchmischt und reichlich frisch dargestelltes Natriummethylat hinzugefügt. Beim Schütteln des Gemenges fiel ein gelbes Produkt aus, das noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wurde das gelbe Rohprodukt abgesaugt und mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Das Rohprodukt zeigte bei einer Ausbeute von 2,3 g einen Schmelzpunkt von 161—163 Grad. Es wurde aus Ligroin umkristallisiert. Das so erhaltene hellgelbe Reinprodukt zeigte einen Schmelzpunkt von 177—178 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war rotviolett.

0,1316 g Subst. gaben 0,3643 g CO_2 und 0,0626 g H_2O

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_4S$ (M. G. . . . 506,43)	Gefunden
C 75,85 %	75,52 %
H 5,18 %	5,32 %

Di-(p-piperonalacetyl-phenyl-)sulfid.

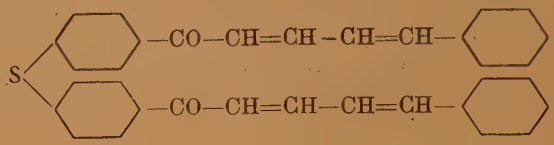


2,7 g reines Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid wurden in der eben ausreichenden Menge Methylalkohol gelöst; zu der klaren Lösung wurden 3 g Piperonal, in wenig Methylalkohol gelöst, gegeben. Das Ganze wurde gut durchmischt und reichlich frisch dargestelltes Natriummethylat hinzugefügt. Beim Umschütteln des Gemenges fiel plötzlich ein gelbes Produkt aus, das noch einige Zeit auf dem erwärmten Wasserbad stehen gelassen wurde. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Nach Abpressen auf Ton wurden die erhaltenen ca. 5,5 g. Rohprodukt zunächst aus siedendem Ligroin umkristallisiert, wobei ein braunes Harz zurückblieb. Das aus Ligroin erhaltene Produkt wurde aus wenig Benzol nochmals umkristallisiert. Das in gelben Prismen kristallisierte reine Produkt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 2 g einen Schmelzpunkt von 150 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war rotviolett mit violettem Ablauf.

0,1296 g Subst. gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0488 g H_2O

Berechnet für $C_{32}H_{22}O_6S$ (M. G. . . . 534,40)	Gefunden
C 71,88 %	71,61 %
H 4,15 %	4,21 %

Di-(p-cinnamylidenacetyl-phenyl-)sulfid.



2 g Di-(p-acetyl-phenyl-)sulfid wurden in der eben ausreichenden Menge Methylalkohol in der Hitze gelöst; zu der klaren Lösung wurden 2 g frisch im Vakuum destillierter Zimtaldehyd gegeben und das Ganze gut durchmischt. Dann wurde reichlich frisch dargestelltes Natriummethylat hinzugefügt. Beim Umschütteln fiel ein gelbes Produkt aus. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Die erhaltenen 3 g Rohprodukt wurden mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Das in gelben Prismen kristallisierte Reinprodukt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 1,5 g einen Schmelzpunkt von 170—170,5 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war violett.

0, 1487 g Subst. gaben 0,4474 g CO_2 und 0,0733 g H_2O

Berechnet für $C_{34}H_{26}O_2S$ (M. G. . . . 498,44)		Gefunden
C	81,90 %	82,08 %
H	5,26 %	5,51 %

---

p-Benzoyl-diphenylsulfid.

Verfährt man entsprechend der von H. Kipper für die Benzoylierung des Diphenyläthers angegebenen Vorschrift [1]), indem man auf 1 mol Diphenylsulfid und 1 mol Benzoylchlorid $2^1/_2$ mol Aluminiumchlorid einwirken läßt, so erhält man nur das Dibenzoylierungsprodukt. Wir verringerten daher die Menge des Aluminiumchlorids und verfuhren zur Darstellung des Monobenzoylkörpers folgendermaßen:

20 g (1 mol) Diphenylsulfid wurden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und 20 g ($1^1/_2$ mol) feingepulvertes Aluminium-

---

[1]) H. Kipper, B. 38, 2492 (1905).

chlorid hinzugegeben. Dann wurden nach und nach 14 g (1 mol) Benzoylchlorid zutropfen gelassen; die Reaktion wurde anfangs durch Eiskühlung gemäßigt, dann über Nacht bei Zimmertemperatur fortgeführt. Nach Aufhören der Salzsäureentwicklung wurde ca. 2 Stunden auf dem Wasserbad auf ca. 60 Grad erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsprodukt mit Eis unter Zusatz von konz. Salzsäure im Kolben zersetzt. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gut nachgewaschen und auf Ton abgepreßt. Das Rohprodukt wurde aus siedendem Petroläther umkristallisiert. Das in weißen Nädelchen kristallisierte Reinprodukt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 10 g einen Schmelzpunkt von 71,5 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war rotorange mit grünstichigem Ablauf.

0,1350 g Subst. gaben 0,3898 g CO_2 und 0,0616 g H_2O
0,1342 g Subst. gaben 0,1078 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{19}H_{14}OS$ (M. G. . . . 290,27)		Gefunden
C	78,58 %	78,77 %
H	4,86 %	5,10 %
S	11,05 %	11,03 %

Oxim des p-Benzoyl-diphenylsulfids.

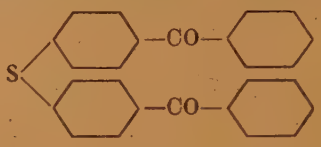
2,9 g p-Benzoyl-diphenylsulfid wurden in Alkohol gelöst, dazu 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Alkohol und 1,4 g Bariumkarbonat, das in wenig Alkohol aufgeschlämmt war, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, heiß abfiltriert und über Nacht stehen gelassen. Es kristallisierten lange, noch etwas gelblich gefärbte Prismen aus, die abgesaugt wurden. Aus dem eingeengten Filtrat wurden noch weitere Kristalle erhalten. Das Rohprodukt wurde mit Wasser ausgewaschen und aus reinem Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. Das in großen, weißen Prismen kristallisierte reine Oxim zeigte bei ca. 1 g Ausbeute einen

Schmelzpunkt von 150 Grad. Das Oxim zersetzte sich beim Aufbewahren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelb.

0,1428 g Subst. gaben bei 19,5 Grad und 750 mm 5,5 ccm N.

Berechnet für $C_{19}H_{15}ONS$ (M. G. . . . 305,29)		Gefunden
N	4,59 %	4,44 %

Di-(p-benzoyl-phenyl-)sulfid.

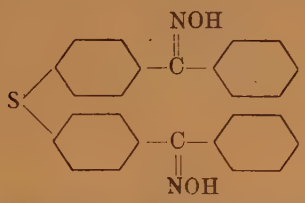


9,3 g (1 mol) Diphenylsulfid und 16 g ($2^1/_4$ mol) Benzoylchlorid wurden in ca. 120 g Schwefelkohlenstoff gelöst; nach und nach wurden 72 g ($3^1/_2$ mol) Aluminiumchlorid hinzugefügt und die Reaktion in der Kälte über Nacht andauern gelassen. Hierauf wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Der Schwefelkohlenstoff wurde abgedampft und das noch warme Reaktionsprodukt im Kolben mit Eis unter Zusatz von konz. Salzsäure zersetzt. Dann wurde zur Entfernung von Benzoesäure ca. 45 Minuten Wasserdampf hindurch geleitet und der Rückstand abgesaugt. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch wiederholtes Lösen in siedendem Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt; so wurde schließlich ein fast farbloses Reinprodukt vom Schmelzpunkt 169 Grad erhalten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war rotorange mit gelbstichigem Ablauf.

0,1201 g Subst. gaben 0,3492 g CO_2 und 0,0530 g H_2O
0,1080 g Subst. gaben 0,0650 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2S$ (M. G. . . . 394,33)		Gefunden
C	79,16 %	79,32 %
H	4,60 %	4,94 %
S	8,13 %	8,27 %

Dioxim des Di-(p-Benzoyl-phenyl-)sulfids.



3,9 g Di-(p-benzoyl-phenyl-)sulfid und ca. 4 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst, dazu reichlich in wenig Alkohol aufgeschwämmtes Bariumkarbonat gegeben. Das Ganze wurde ca. 8 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht, dann vom Bariumkarbonat abfiltriert. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt, bis nichts mehr ausfiel, der Niederschlag in verdünnter Natronlauge aufgenommen und mit Schwefelsäure ausgefällt; das abgesaugte Rohprodukt wurde aus Methylalkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. Das in weißen, warzenförmigen Kristallen abgeschiedene reine Oxim zeigte einen Schmelzpunkt von ca. 203 Grad. Das Oxim zersetzte sich beim Aufbewahren und im direkten Sonnenlicht.

0,1433 g Subst. gaben bei 23 Grad und 753 mm 8,1 ccm N.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O_2N_2S$ (M. G. . . . 424,37)	Gefunden
N 6,60 %	6,46 %

ANHANG I.

p-Nitro-p'-acetyl-biphenyl und Derivate.

Die Darstellung des p-Nitro-p'-acetyl-biphenyls durch Acetylierung des p-Nitrobiphenyls nach der Methode von Friedel und Crafts gestaltete sich äußerst schwierig, da trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsanordnung keine befriedigende Ausbeute zu erlangen war. Immerhin erhielten wir ca. 3,5 g reines Produkt aus verschiedenen Ansätzen. Eine Benzoylierung des p-Nitrobiphenyls war überhaupt nicht zu erreichen;

wir erhielten völlig unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Es zeigte sich, daß ein zweiter Substituent in das Biphenyl nur äußerst schwer einzuführen war, und daß die Möglichkeit der Einführung von der Molekülgröße des Substituenten abhängig war. Das p-Nitro-p'-acetyl-biphenyl ließ sich durch alkalische Kondensation mit Benzaldehyd und Anisaldehyd zu Chalkonen verarbeiten, wobei als Lösungsmittel Äthylalkohol und als Kondensationsmittel Natriumäthylat verwandt wurde. Von den erhaltenen Körpern ließen sich Stickstoffbestimmungen durchführen, die befriedigende Werte lieferten.

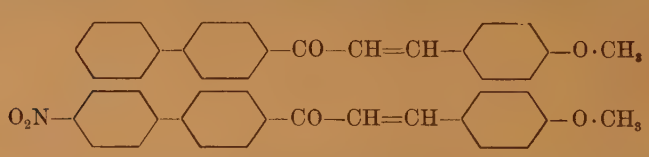
Einwirkung einer p-ständigen Nitro-gruppe auf die Farbe.

a) Eigenfarbe:

Die Einführung einer p-ständigen Nitro-gruppe wirkt, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, auf die Eigenfarbe ganz schwach bathochrom ein.

b) Halochromieerscheinungen:

Vergleichen wir p-Acetyl-biphenyl und p-Nitro-p'-acetyl-biphenyl sowie ihre Derivate (Tabelle 5), so können wir durchweg eine hypsochrome Wirkung der Nitro-gruppe feststellen, die bei den entsprechenden Ketonen schwach, bei den entsprechenden Chalkonen deutlicher ausgeprägt ist:



Somit konnte die Beobachtung [1]), daß die Einführung einer Nitro-gruppe in p-Stellung einen farbaufhellenden Effekt hat, auch für die Derivate des Biphenyls bestätigt werden.

---

p-Nitro-biphenyl [2]).

20 g Biphenyl wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und die Lösung auf ca. 60 bis 70 Grad erwärmt; zu der warmen

[1]) W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering, E. Hausdörfer, J. pr. Ch. [2] 117, 342, 343 (1927).

[2]) Ullmann, A. 332, 52 (1904).

Lösung wurde ein Gemisch von 40 ccm Salpetersäure (s = 1,5) und 30 ccm Eisessig hinzugegeben. Beim Erkalten des Gemisches schieden sich 16 g Rohprodukt aus, die abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen wurden. Das Rohprodukt wurde in der Kälte in sehr viel Benzol gelöst, wobei ein weißer Körper ungelöst zurückblieb; er zeigte einen Schmelzpunkt von 233 Grad, der mit dem des Di-p-nitro-biphenyls übereinstimmte. Aus der eingeengten Benzollösung kristallisierte reines p-Nitro-biphenyl in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 115 Grad in einer Ausbeute von ca. 14 g aus.

---

p-Nitro-p'-acetyl-biphenyl.

10 g reines p-Nitro-biphenyl (1 mol) wurden in einem tubulierten Kolben mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet, 6 g Acetylchlorid ($1^1/_3$ mol) zugegeben und durch den Tubus unter Eiskühlung nach und nach ca. 17 g Aluminiumchlorid ($1^1/_4$ mol Al_2Cl_6) eingetragen. Es trat sofort Salzsäureentwicklung ein. Die Reaktion wurde über Nacht bei Zimmertemperatur durchgeführt. Dann wurde auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf ca. 60 Grad erwärmt, der Schwefelkohlenstoff abgedampft und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Eis unter Zusatz von konz. Salzsäure zersetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde abgesaugt und auf Ton gepreßt. Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt betrug ca. 13 g. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Benzol unter Tierkohlezusatz ausgekocht, die Benzollösung filtriert, stark eingeengt und das Reinprodukt langsam auskristallisieren gelassen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol wurden strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 152—153 Grad erhalten. Ein großer Teil des Rohproduktes bestand aus unverändertem Ausgangsmaterial, ein anderer Teil aus Harzen. Es wurde nun versucht, die Ausbeute an acetyliertem Produkt, die äußerst gering war — bei obigem Ansatz ca. 0,75 g — zu erhöhen, teils durch Erhöhung der Temperatur des Wasserbades auf 70 bis 80 Grad, schließlich bis zum Sieden, teils durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad nach dem Abdestillieren des

Schwefelkohlenstoffs, teils durch Anwendung eines sehr großen Überschusses an Aluminiumchlorid: die Ausbeute vergrößerte sich jedoch kaum. Insgesamt wurden ca. 3,5 g Reinprodukt vom Schmelzpunkt 152—154 Grad gewonnen. Das Reinprodukt wurde im Toluolbad bei ca. 110 Grad getrocknet. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war schwach gelb, wurde jedoch sehr bald in Berührung mit Luft braun.

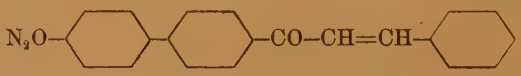
0,1326 g Subst. gaben 0,3334 g CO_2 und 0,0583 g H_2O
0,1596 g Subst. gaben bei 21 Grad und 755 mm 7,9 ccm N

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$ (M. G. . . . 241,17)		Gefunden
C	69,6%	68,6%
H	4,6%	4,92%
N	5,81%	5,71%

Eine Benzoylierung des p-Nitro-biphenyls ließ sich auch bei Anwendung größerer Überschüsse von Aluminiumchlorid nicht erreichen.

---

p-Nitro-p'-benzalacetyl-biphenyl.



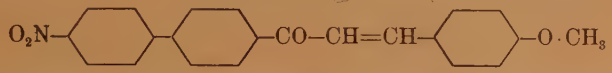
1,2 g p-Nitro-p'-acetyl-biphenyl wurden in möglichst wenig Äthylalkohol gelöst und ca. 0,7 g frisch destillierter Benzaldehyd hinzugegeben; das Ganze wurde gut durchmischt und reichlich frisch dargestelltes Natriumäthylat hinzugegossen. Beim Umschütteln fiel ein blaßgelbes Produkt aus. Nach kurzem Stehen wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Das blaßgelbe Rohprodukt (1,2 g) wurde mehrmals aus siedendem Benzol umkristallisiert. Das in gelbstichig weissen Prismen kristallisierte reine Produkt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 1 g einen Schmelzpunkt von 165,5 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelb.

0,1108 g Subst. gaben bei 19 Grad und 764 mm 4,0 ccm N

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$ (M. G. . . . 329,24)		Gefunden
N	4,25%	4,24%

---

p-Nitro-p'-Anisalacetyl-biphenyl.



0,6 g p-Nitro-p'-Acetyl-biphenyl wurden in möglichst wenig Äthylalkohol gelöst, ca. 0,5 g frisch destillierter Anisaldehyd hinzugegeben und das Ganze gut durchmischt. Dann wurde reichlich frisch dargestelltes Natriumäthylat hinzugegossen; beim Umschütteln fiel ein tiefgelbes Produkt aus. Nach kurzem Stehen wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Das gelbe Rohprodukt (ca. 0,7 g) wurde aus siedendem Benzol mehrmals umkristallisiert. Das in intensiv gelben Prismen kristallisierte reine Produkt zeigte bei einer Ausbeute von ca. 0,5 g einen Schmelzpunkt von 197,5 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war rotorange.

0,1415 g Subst. gaben bei 18 Grad und 762 mm 4,6 ccm N

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4N$ (M. G. . . . 359,26)	Gefunden
N 3,90%	3,89%

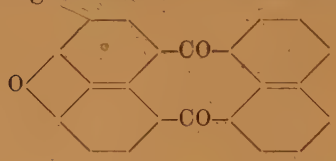
ANHANG II.

Diphenyläther-Derivate.

Wir stellten aus dem nach der Methode von Ullmann und Sponagel[1]) leicht zugänglichen p-p'-Diphenoxy-diphenyläther durch Benzoylierung nach der Methode von Friedel und Crafts den p-p'-Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl-)äther dar. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure war gelb.

Vergleichen wir die Halochromiefarben von:

H_2SO_4-Konz:

(9)[2])  schwach gelbstichig

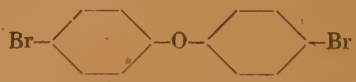
und

(10) gelb

so ist leicht ersichtlich, daß die Einführung von zwei weiteren Phenoxy-gruppen nur einen geringen bathochromen Einfluß auf die Halochromiefarbe hat.

---

p-p'-Dibrom-Diphenyläther.



Dieses Produkt wurde nach der von W. Hoffmeister[3]) genebenen Vorschrift dargestellt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten die großen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen des reinen Dibromkörpers einen Schmelzpunkt von 62 Grad, während in der vorliegenden Literatur der Schmelzpunkt bedeutend niedriger angegeben wird[4]).

---

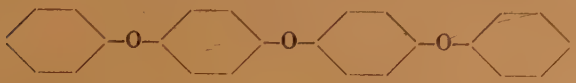
[1]) Ullmann und Sponagel, A. 350, 101 (1906).

[2]) Die Zahlen beziehen sich auf Tabelle 1.

[3]) W. Hoffmeister, A. 159, 210 (1871). V. Merz u. W. Weith, B. 14, 191 (1881).

[4]) W. Hoffmeister, A. 159, 210 (1871): Smp. v. 53/55 Grad. V. Merz und W. Weith, B. 14, 191 (1881): Smp. v. 58, 5 Grad.

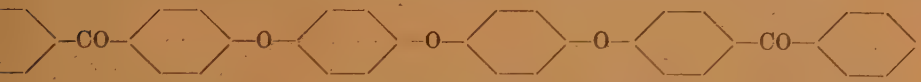
p-p'-Diphenoxy-diphenyläther.



Nach der Vorschrift von Ullmann und Sponagel[1]) wurden aus 7 g Ätzkali, 21 g Phenol und 10,5 g p-p'-Dibrom-diphenylaether 9 g reines Produkt erhalten, das in kleinen, weißen, etwas perlmutterglänzenden Blättchen kristallisiert war und einen Schmelzpunkt von 110 Grad zeigte. Die Lösung in konz. Schefelsäure war farblos.

---

p-p'-Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl-)äther.



3,5 g (1 mol) p-p'-Diphenoxy-diphenylaether wurden in einem tubulierten Kolben mit Schwefelkohlenstoff stark befeuchtet, 3,5 g ($2^2/_3$ mol) Benzoylchlorid zugegeben und unter Eiskühlung durch den Tubus portionsweise 7 g ($2^1/_2$ mol Al_2Cl_6) Aluminiumchlorid eingetragen. Nach kurzer Zeit wurde die Kühlung entfernt und die Reaktion über Nacht bei Zimmertemperatur fortgeführt. Dann wurde auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf ca. 80 Grad erwärmt und schließlich der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde mit Eis unter Zusatz von konz. Salzsäure im Kolben zersetzt. Das abgesaugte, rosa gefärbte Rohprodukt wurde zur Entfernung gebildeter Benzoesäure mit verdünnter Natronlauge gut ausgewaschen und wog trocken 8 g. Das Rohprodukt wurde mit Benzol ausgekocht; nach längerem Stehen schied sich ein weißer, kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 205 Grad ab. Nach Trocknen im Toluolbad bei 110 Grad zeigte das reine Produkt bei einer Ausbeute von 1,2 g einen Schmelzpunkt von 205,5 Grad. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelb. Es wurde versucht, durch Anwendung eines größeren Überschusses von Aluminiumchlorid die Ausbeute zu vergrößern, jedoch ohne Erfolg. Bei gelinderem Erwärmen auf dem Wasserbad bis höchstens 50—60 Grad erhöhte sich die Ausbeute bei einem

---

[1]) Ullmann und Sponagel, A. 350, 101 (1906).

Ansatz von 7,2 g p-p'-Diphenoxy-diphenyläther, 10 g Benzoylchlorid und 25 g Aluminiumchlorid auf 5,8 g.

0,1196 g Subst. gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0507 g H_2O

Berechnet für $C_{38}H_{26}O_5$ (M. G. . . . 562,40)	Gefunden
C 81,12 %	81,45 %
H 4,66 %	4,74 %

Dioxim des p-p'-Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl-)äthers.

0,85 g p-p'-Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl-)äther wurde in Pyridin gelöst, 0,3 g Hydroxylaminchlorhydrat, in Pyridin gelöst, und 0,25 g Bariumkarbonat, in etwas Pyridin aufgeschwämmt, hinzugegeben. Das Ganze wurde 5 Stunden zum Sieden erhitzt, dann in Wasser gegossen, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis das ausgeschiedene Produkt sich abfiltrieren ließ. Das abgesaugte Rohprodukt wurde zunächst aus Alkohol, dann mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Das in einer Ausbeute von ca. 0,15 g erhaltene mikrokristalline Reinprodukt zeigte einen Schmelzpunkt von 196—197 Grad und zersetzte sich beim weiteren Erwärmen innerhalb eines Grades unter Braunfärbung der Schmelze. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war in der Kälte grüngelb.

3,168 mg Subst. gaben bei 21 Grad und 751 mm 0,137 ccm N.

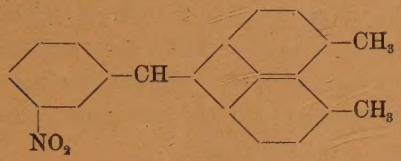
Berechnet für $C_{38}H_{28}O_5N_2$ (M. G. . . . 592,43)	Gefunden [1])
N 4,73 %	4,96 %

---

[1]) Mikrobestimmung der Feinchemie Tübingen.

ANHANG III.

m-Nitrophenyl-ditolyl-methan.



Bei Wiederholung des Versuchs von O. Tschacher[1]), m-Nitrobenzaldehyd mit Toluol zu kondensieren, erhielten wir, allerdings unter geringer Abänderung des Verfahrens, das bereits von Tschacher beschriebene m-Nitrophenyl-ditolylmethan: 30 g reiner, nach dem Verfahren von H. Erdmann (Vanino, II. Aufl., S. 518) dargestellter m-Nitrobenzaldehyd wurden in Toluol gelöst und dazu das halbe Volumen konz. Schwefelsäure gegeben; das Gemisch wurde 24 Stunden unter dauerndem Umschütteln bei guter Kühlung stehen gelassen. Die Kühlung ist notwendig, da sonst die Temperatur auf 48 bis 50 Grad steigt und starke Verharzung eintritt. Nach 24 Stunden wurde die obere Toluolschicht abgetrennt, zuerst mit Sodalösung, dann zur Entfernung unveränderten Aldehyds mit Natriumbisulfitlösung und schließlich mit Wasser ausgewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und das Toluol abdestilliert. Es blieb ein äußerst zähflüssiges, braunes Öl zurück, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Bei dem Versuch, die Substanz durch Vakuumdestillation zu reinigen, zersetzte sie sich vollkommen. Das ölige Rohprodukt wurde aus einem Claisen-Säbelkolben bei einer Außentemperatur (Salzbad) von 275–280 Grad und einer Innentemperatur von 211—214 Grad im Hochvakuum von 3 mm destilliert, wobei ein ganz hellgelbes Öl — Hauptmenge bei 213—214 Grad — überging. Dieses Öl wurde in wenig siedendem Methylalokohol gelöst; beim Erkalten und starker Eiskühlung kristallisierte ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 87 Grad in einer Ausbeute von ca. 28 g aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war in der Kälte zunächst

[1]) O. Tschacher, B. 21, 189 (1888).

farblos, bei längerem Stehen gelb; in der Hitze trat Farbvertiefung bis zum Tiefrot ein.

0,1300 g Subst. gaben bei 14 Grad und 757 mm 4,9 ccm N.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2N$ (M. G. . . . 301,27)	Gefunden
N 4,41 %	4,46 %

Die Angaben von O. Tschacher konnten somit im wesentlichen bestätigt werden. Die Übertragung des Verfahrens auf Biphenyl blieb ohne Erfolg. Ebensowenig gelang die Oxydation des m-Nitrophenyl-ditolyl-methans zum Carbinol und die Reduktion zum Aminokörper.

Lebenslauf.

Ich, Otto Erich Reis, isr. Konfession, wurde am 16. September 1902 in Mannheim als Sohn des Kaufmanns Joseph Reis und seiner Frau Paula, geb. Wolf, geboren. Vom Jahre 1911 bis 1920 besuchte ich das Karl-Friedrichs-Gymnasium in Mannheim, an dem ich im Sommer 1920 die Reifeprüfung bestand. Ab Oktober 1920 studierte ich Chemie an den Universitäten Heidelberg, Frankfurt a. M. und Bonn; im Wintersemester 1922/23 legte ich das erste Verbandsexamen, im Sommersemester 1926 das zweite Verbandsexamen in Bonn ab. Ende des Sommersemesters 1926 begann ich meine Doktorarbeit, die ich im Sommersemester 1928 abschloß. Am 25. Juli 1928 legte ich das mündliche Dr.-Examen ab.